UEBER DERIVATE DES M-NITRO-O-AMIDOBENZAMIDS UND M-NITRO-O-AMIDOBENZHYDRAZIDS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT GIESSEN

VON

KARL KRATZ

AUS LICH.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH (ARTHUR MEINER).

1896.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Einleitung.

Benzazimid, welches von Finger durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidobenzamid[1]) und o-Amidobenzhydrazid[2]) erhalten wurde, ist von demselben als eine gemischte innere Diazoamidoverbindung erkannt worden, welche die Diazogruppe am aromatischen Theile gebunden enthält. Der gleiche Körper ist später von Zacharias[3]) auf einem anderen Wege dargestellt worden.

Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Finger habe ich das Verhalten des m-nitro-o-Amidobenzamids $C_6H_3\begin{matrix}CONH_2\ (1)\\NH_2\ (2)\\NO_2\ (5)\end{matrix}$ und des m-nitro-o-Amidobenzhydrazids

$$C_6H_3\begin{matrix}CONHNH_2\ (1)\\NH_2\ (2)\\NO_2\ (5)\end{matrix}$$

gegen salpetrige Säure, sowie Condensationsprodukte des m-nitro-o-Amidobenzhydrazids untersucht.

m-nitro-o-Amidobenzamid lässt sich durch salpetrige Säure leicht in m-nitro-Benzazimid $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONH\\|\\N{=}N\end{matrix}$ über-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **37**, 431 (1888) Finger, Habilitationsschrift, Giessen (1894).

[2]) Finger, a. a. O.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **43**, 432 (1891).

führen, während beim m-nitro-o-Amidobenzhydrazid ein gleichmässiger Reactionsverlauf nicht zu erzielen war.

Das aus m-nitro-o-Amidobenzamid erhaltene m-nitro-Benzazimid entspricht in allen Eigenschaften dem von Finger dargestellten Benzazimid, zeigt jedoch durch die Anwesenheit der Nitrogruppe stärker saure Eigenschaften.

Der Beweis für die Constitution des m-nitro-Benzazimids, sowie seiner Alkylderivate wurde in der von Finger beim Benzazimid ausgeführten Weise erbracht. Die folgenden Formeln geben Auskunft über die bei den vorgenommenen Spaltungen verlaufenden Vorgänge:

1. $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONR'\\|\\N{=}N\end{matrix} + HCl + H_2O = NO_2C_6H_3\begin{matrix}COOH\\|\\Cl\end{matrix} + N_2 + NH_2R'.$ [1])

2. $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONR'\\|\\N{=}N\end{matrix} + 2H_2O + (H_2SO_4) = NO_2C_6H_3\begin{matrix}COOH\\|\\OH\end{matrix} + N_2 + NH_2R'.$ [2])

3. $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONR'\\|\\N{=}N\end{matrix} + 2H_2O + (KOH) = NO_2C_6H_3\begin{matrix}COOH\\|\\NH_2\end{matrix} + N_2 + HOR'.$ [3])

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Alkylderivate des m-nitro-Benzazimids wurden auf dem von Finger[4]) angegebenen Wege erhalten, einerseits durch Einwirkung salpetriger Säure auf m-nitro-o-Amidobenzalkylamide, andererseits aus der Natriumverbindung des m-nitro-Benzazimids mit Jodalkylen. Die alkylirten m-nitro-o-Amidobenzamide wurden durch Einwirkung der entsprechenden Amine auf Nitroisatosäure[5]) dargestellt:

$$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CO\\|\\NCOOH\end{matrix} + NH_2R' = CO_2 + NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHR'\\|\\NH_2\end{matrix}.$$

Es sind in Folgendem behandelt: m-nitro-Benzazimid, m-nitro-o-Amidobenzmethylamid und m-nitro-

[1]) Ann. Chem. **222**, 195. [2]) Das. **195**, 11. [3]) Das. S. 21.

[4]) Finger, Habilitationsschrift, Giessen (1894).

[5]) Vergl. Kolbe's letzte nach seinem Tode erschienene Arbeit: „Beiträge zur Ermittlung der chemischen Constitution des Isatins", Journ. f. prakt. Chem. [2] **30**, 478 (1884).

Methylbenzazimid, m-nitro-o-Amidobenzäthylamid und m-nitro-Aethylbenzazimid, m-nitro-o-Amidobenzäthylenamid und m-nitro-Aethylenbenzazimid, m-nitro-o-Amidobenzphenylamid und m-nitro-Phenylbenzazimid.

Das m-nitro-o-Amidobenzhydrazid entsteht nach der Gleichung:

$$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CO\\|\\NCOOH\end{matrix} + NH_2NH_2 = CO_2 + NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHNH_2\\|\\NH_2\end{matrix}.$$

Es wurde das Verhalten des sehr reactionsfähigen Körpers gegen Benzaldehyd, wasserfreie Ameisensäure und salpetrige Säure studirt.

Benzaldehyd tritt seinerseits mit 2 Mol. unter Wasseraustritt mit 1 Mol. des Hydrazids in Reaction. Der Umsetzung entspricht die folgende Formel:

$$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHNH_2\\|\\NH_2\end{matrix} + 2C_6H_5CHO = 2H_2O + NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHN{=}CHC_6H_5\\|\\N{=}CHC_6H_5\end{matrix}.$$

Wasserfreie Ameisensäure bildet mit dem Hydrazid im Derivat des Chinazolins[1]), welches eine Nitrogruppe ein aromatischen Kerne und eine Amidgruppe an Stickstoff gebunden enthält:

1. $$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHNH_2\\|\\NH_2\end{matrix} + 2HCOOH = 2H_2O + NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHNHCHO\\|\\NHCHO\end{matrix};$$

2. $$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHNHCHO\\|\\NHCHO\end{matrix} = H_2O + NO_2C_6H_3\begin{matrix}CON{-}NHCHO\\|\\N{=}CH\end{matrix}.$$

Das Endprodukt wäre als Formylanhydroformyl-m-nitro-o-Amidobenzhydrazid zu bezeichnen.

Durch Abspaltung der Formylgruppe erhält man die Amidobase.

Salpetrige Säure wirkt auf das Hydrazid, je nach den Reactionsbedingungen, in verschiedener Weise zersetzend, ein (s. experiment. Theil).

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **36**, 141 (1887).

Zum Schlusse erwähne ich die vergeblichen Versuche, durch Reduction des m-nitro-o-Amidobenzamids einen Körper der Formel: $NH_2C_6H_3{\overset{CONH_2}{\underset{NH_2}{}}}$ zu erhalten.

Experimenteller Theil.

m-nitro-Benzazimid: $NO_2C_6H_3{\overset{CON-H}{\underset{N=N}{}}}$.

m-nitro-o-Amidobenzamid wird in mässig verdünnter Essigsäure unter Erwärmen gelöst, und die Lösung bis zur beginnenden Ausscheidung wieder erkalten lassen. Unter Kühlen und unter Ausschwenken des Reactionsgefässes lässt man alsdann eine Lösung von Kaliumnitrit zufliessen. Nach kurzer Zeit scheiden sich braun gefärbte Kryställchen ab, welche nach dem Absaugen und Auswaschen, durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle, völlig analysenrein erhalten werden. Ein grosser Säureüberschuss ist bei der Darstellung zu vermeiden, da sonst ein Theil des m-nitro-Benzazimids gelöst bleibt; dasselbe kann dann durch Zusatz von Ammoniumcarbonat gefällt werden.

Das erhaltene Produkt stellt gelbliche, silberglänzende Blättchen dar, welche dem quadratischen System angehören.

m-nitro-Benzazimid löst sich schwer in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, einigermassen in heissem Wasser, leicht in warmem Alkohol, Chloroform und in Eisessig. Es ist in Aether schwer, in Benzol unlöslich. Von Ammoniak, sowie Kali- und Natronlauge wird es leicht aufgenommen, Zusatz von Mineralsäuren, sowie Essigsäure scheiden es wieder aus.

Gegen blaues Lackmuspapier zeigt das Azimid schwachsaure Reaction, auf dem Platinblech über freier Flamme erhitzt, verpufft es unter Abgabe eines bräunlichen Rauches.

Im Roth'schen Schmelzpunktapparat beginnt es bei 178° sich zu bräunen und schmilzt bei 185° nnter völliger Zersetzung.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1. 0,109 Grm. gaben 0,0225 Grm. H_2O und 0,1746 Grm. CO_2, entsprechend 2,29% H und 43,68% C.

2. 0,1164 Grm. gaben 29,2 Ccm. feuchten N bei 11° u. 753,7 Mm. Bar., entsprechend 29,59% N.

3. 0,1044 Grm. gaben 26,0 Ccm. feuchten N bei 10° u. 749,8 Mm. Bar., entsprechend 29,31% N.

	Berechnet für $C_7H_4N_4O_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	43,70	43,68 %	—	—
H	2,08	2,29 „	—	—
N	29,23	—	29,59	29,31 %.

Eine nach Beckmann ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung durch die Siedepunktserhöhung des Alkohols ergab folgenden Werth:

Berechnet für $C_7H_4N_4O_3$: 192 — Gefunden: 196.

$$M = \frac{11,5 \cdot 1,37}{0,08} = 196.$$

Molekul. Siedepunktserhöhung für 100,0 Alkohol nach Beckmann = 11,5,
Procentgehalt = 1,37,
Siedepunktserhöhung = 0,08.

Das Verhalten des m-nitro-Benzazimids gegen Säuren und Alkalien wird weiter unten[1]), bei Besprechung der gleichen Reactionen der Alkylderivate desselben, beschrieben werden.

m-nitro-Benzazimidnatrium: $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONNa\\|\\N{=}N\end{matrix}$.

Das m-nitro-Benzazimid bildet ein Natriumsalz. Da sich die Lösungen desselben beim Eindampfen zersetzen, so wurde zur Darstellung desselben der folgende Weg eingeschlagen.

m-nitro-Benzazimid wird unter Erwärmen in absolutem Alkohol gelöst und dann die concentrirte Lösung der berechneten Menge Natrium in Alkohol auf einmal zugefügt. Es bildet sich eine gelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher durch Aether das Natriumsalz in feinen, schwach gelblichen Nadeln abgeschieden wird. Dasselbe ist in kaltem Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich.

Analyse:

0,088 Grm. gaben 0,0285 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 10,43% Na.

	Berechnet für $C_7H_3N_4O_3Na$:	Gefunden:
Na	10,75	10,43.

[1]) Vergl. S. 12—14.

Erhitzt man die trockene Substanz auf dem Platinblech, so verpufft sie lebhaft. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf m-nitro-Benzazimidnatrium entsteht m-nitro-Methylbenzazimid.

m-nitro-Benzazimidsilber: $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONAg\\|\\N{=}N\end{matrix}$.

Nach Zusatz von Silbernitrat zur ammoniakalischen Lösung des m-nitro-Benzazimids scheidet sich das Silbersalz desselben als heller, gallertartiger Niederschlag ab. Nach dem Absaugen wird derselbe auf porösen Thonplatten getrocknet.

Ueber der freien Flamme erhitzt, schmilzt es zuerst und verpufft sodann sehr lebhaft.

Von einer Analyse wurde abgesehen.

m-nitro-Amidobenzmethylamid: $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHCH_3\\NH_2\end{matrix}$.

Das Methylamid wird nach der Kolbe'schen[1]) Methode erhalten durch Einwirkung einer wässrigen Lösung von Methylamin auf Nitroisatosäure. Der zurückbleibende gelb gefärbte Kuchen wird nach dem Trocknen auf Porzellanplatten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen gelb gefärbten Nadeln schmelzen unter theilweiser Zersetzung bei 230°—231°.

In Alkohol und in Wasser ist die Substanz ziemlich leicht, beim Erwärmen sehr leicht, in Chloroform ist dieselbe schwer, in Benzol unlöslich; warmer Eisessig nimmt das Amid ziemlich leicht auf.

Analyse:

0,1213 Grm. gaben 22,5 Ccm. feuchten N bei 10° u. 744,7 Mm. Bar., entsprechend 21,78% N.

	Berechnet für $C_8H_9O_3N_3$:	Gefunden:
N	21,59	21,78 %.

m-nitro-Methylbenzazimid: $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONCH_3\\|\\N{=}N\end{matrix}$.

Zur Darstellung dieses Körpers dienen die schon oben erwähnten Methoden:

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **30**, 478 (1884).

a) m-nitro-Benzazimidnatrium wird in methylalkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jodmethyl mehrere Stunden lang im Einschmelzrohr auf 110° erhitzt. Der Röhreninhalt wird auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

b) m-nitro-o-Amidobenzmethylamid wird in der beim m-nitro-o-Amidobenzamid beschriebenen Weise mit salpetriger Säure behandelt. Nach kurzer Zeit scheiden sich kleine Nädelchen ab, welche wie oben gereinigt werden.

Das auf dem einen oder anderen Wege erhaltene m-nitro-Methylbenzazimid stellt schwach gelb gefärbte Blättchen dar, welche bei 195° erweichen und bei 199° vollständig geschmolzen sind. Bei weiterem Erhitzen sublimirt es unter theilweiser Zersetzung.

In Aether, kaltem Wasser und Alkohol löst es sich schwierig, in letzteren beiden Solventien leicht in der Wärme. Gute Lösungsmittel sind ferner: Chloroform, Eisessig und warmer Methylalkohol.

Analyse:

1. 0,1237 Grm. gaben 0,2115 Grm. CO_2 u. 0,035 Grm. H_2O, entsprechend 46,62 % C u. 3,15 % H.

2. 0,1276 Grm. gaben 30,0 Ccm. feuchten N bei 10° u. 740,9 Mm. Bar., entsprechend 27,34 % N.

	Berechnet für $C_8H_8N_4O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	46,56	46,62 %	—
H	2,91	3,15 „	—
N	27,23	—	27,34 %.

m-nitro-o-Amidobenzäthylamid: $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHC_2H_5\\NH_2\end{matrix}$,

entsteht durch Eintragen von Nitroisatosäure in eine erwärmte wässrige Lösung von Aethylamin. Das stark gelb gefärbte Reactionsprodukt wird aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch lange, goldgelbe, spröde Nadeln erhalten werden. Bei 151° beginnen diese zu erweichen und sind bei 156° vollständig mit brauner Farbe geschmolzen.

Das Amid ist schwer löslich in Wasser und in Chloroform, in kaltem verdünnten Alkohol ziemlich leicht und in Eisessig sehr leicht löslich.

Analyse:

0,1838 Grm. gaben 31,4 Ccm. feuchten N bei 8,5° u. 744,6 Mm. Bar., entsprechend 20,10 % N.

	Berechnet für $C_9H_{11}O_3N_3$:	Gefunden:
N	20,14	20,10 %.

m-nitro-Aethylbenzazimid: $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONC_2H_5\\|\\N{=}N\end{matrix}$.

Dasselbe wird aus der essigsauren Lösung des oben beschriebenen m-nitro-o-Amidobenzäthylamids durch Zusatz von Kaliumnitrit erhalten. Die entstandenen Krystalle werden aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wodurch lange, schwach gelbliche Tafeln erzielt werden, deren Schmelzpunkt bei 105° liegt. Dieselben sind etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

Analyse:

1. 0,1110 Grm. gaben 0,1990 Grm. CO_2 u. 0,0378 Grm. H_2O, entsprechend 48,89 % C u. 3,79 % H.

2. 0,1192 Grm. gaben 26,8 Ccm. feuchten N bei 12° u. 733,4 Mm. Bar., entsprechend 25,62 % N.

	Berechnet für $C_9H_8N_4O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	49,04	48,89 %	—
H	3,64	3,79 „	—
N	25,51	—	25,62 %.

m-nitro-Amidobenzäthylenamid:

$$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHCH_2{-}CH_2NHCO\\NH_2\qquad\qquad H_2N\end{matrix}C_6H_3NO_2.$$

In eine erwärmte concentrirte wässrige Lösung von Aethylendiamin wird Nitroisatosäure eingetragen. Unter starkem Aufschäumen entsteht eine gelb gefärbte Masse. Dieselbe ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, nur heisser Eisessig nimmt etwas davon auf; aus demselben fällt die Substanz in gelben Blättchen nieder. Mit Salzsäure und Salpetersäure bildet das Amid Salze, die beim Zufügen von Wasser wieder zersetzt werden. Bei 275° beginnt es sich zu bräunen, der Schmelzpunkt liegt oberhalb 290°.

Die ausgeführten Stickstoffbestimmungen fielen etwas zu niedrig aus, was aus der Schwierigkeit, die Substanz genügend analysenrein zu erhalten, zu erklären ist.

Analyse:

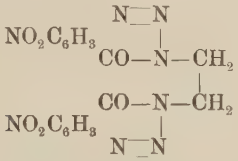
1. 0,1430 Grm. gaben 26,4 Ccm. feuchten N bei 12° u. 743,8 Mm. Bar., entsprechend 21,37 % N.

2. 0,1561 Grm. gaben 28,5 Ccm. feuchten N bei 12° u. 746,3 Mm. Bar., entsprechend 21,13 % N.

3. 0,1879 Grm. gaben 35 Ccm. feuchten N bei 12° u. 746,3 Mm. Bar., entsprechend 21,64 %.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_6O_6$:	Gefunden: 1.	2.	3.
N	21,71	21,37	21,13	21,64 %.

m-nitro-Aethylenbenzazimid:



Bei Einwirkung von Kaliumnitrit auf die salpetersaure Lösung des m-nitro-o-Amidobenzäthylenamids scheidet sich das entsprechende Azimid als bräunliches Pulver aus. Als bestes Lösungsmittel erwies sich auch hier Eisessig, der den heiss gelösten Körper in braunen Blättchen beim Erkalten wieder abgiebt. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 290°.

Analysen:

1. 0,1735 Grm. gaben 0,2983 Grm. CO_2 u. 0,0413 Grm. H_2O, entsprechend 46,88 % C u. 2,65 % H.

2. 0,1232 Grm. gaben 29,0 Ccm. feuchten N bei 12° u. 736,8 Mm. Bar., entsprechend 26,98 % N.

3. 0,1055 Grm. gaben 25,0 Ccm. feuchten N bei 12° u. 736,8 Mm. Bar., entsprechend 27,16 % N.

4. 0,1130 Grm. gaben 26,9 Ccm. feuchten N bei 12° u. 740,0 Mm. Bar., entsprechend 27,49 % N.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_8O_6$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	46,78	46,88 %	—	—	—
H	2,44	2,65 „	—	—	—
N	27,37	—	26,98	27,16	27,49 %.

m-nitro-Amidobenzphenylamid: $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}$.

In eine alkoholische Lösung von Anilin wird Nitroisatosäure eingetragen und das Reactionsprodukt aus Eisessig umkrystallisirt.

Gelbliche, seidenglänzende Nadeln, welche gegen 201° erweichen und bei 203° schmelzen. Die Substanz ist in Wasser und in Alkohol sehr schwer löslich, etwas in Chloroform und in Amylalkohol, unlöslich in Aether, sowie in Benzol.

Analyse:

0,2165 Grm. gaben 30,6 Ccm. feuchten N bei 12° u. 750,0 Mm. Bar., entsprechend 16,51% N.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_3$:	Gefunden:
N	16,38	16,51%.

m-nitro-Phenylbenzazimid: $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONC_6H_5\\|\\N{=}N\end{matrix}$.

Dieser Körper scheidet sich aus der essigsauren Lösung des m-nitro-o-Amidobenzphenylamids durch Zusatz von Kaliumnitrit sofort in gelblich weissen Blättchen ab. Dieselben behalten beim Umkrystallisiren aus Wasser ihre Farbe, während die Krystallisation aus Alkohol einen Stich ins Braune hervorruft.

Die Substanz ist unlöslich in Aether; sie erweicht bei 188° und schmilzt bei 190°.

Die analytischen Daten sind folgende:

1. 0,1511 Grm. gaben 0,3215 Grm. CO_2, entsprechend 58,02% C u. 0,051 Grm. H_2O, entsprechend 3,07% H.

2. 0,1529 Grm. gaben 27,9 Ccm. feuchten N bei 11° u. 738,3 Mm. Bar., entsprechend 21,05% N.

	Berechnet für $C_{13}H_8N_4O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	58,16	58,02%	—
H	2,99	3,07 „	—
N	20,94	—	21,05%.

Spaltungen des m-nitro-Benzazimids und seiner Alkylderivate durch Säuren und Alkalien.

1. Durch Kalilauge.

Die nitro-Benzazimide werden mit starker Kalilauge im Becherglase so lange erhitzt, bis die Anfangs lebhafte Stickstoffentwicklung nachlässt. Nach dem Ansäuren mit Essigsäure scheiden sich lange, gelbe Nadeln aus, welche sich durch den Schmelzp. bei 261°—263°, sowie eine Stickstoffbestimmung

als m-nitro-o-Amidobenzoësäure[1]): $C_6H_3CO_2HNH_2.NO_2$ (1.2.5.) erweisen.

Analyse:

0,1276 Grm. gaben 16,8 Ccm. feuchten N bei 11° u. 739,0 Mm. Bar., entsprechend 15,30% N.

	Berechnet für $C_7H_6N_2O_4$:	Gefunden:
N	15,42	15,30%.

Das bei der Zersetzung des m-nitro-Phenylbenzazimids nach folgender Gleichung:

$$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONC_6H_5\\|\\N{=}N\end{matrix} + 2H_2O = NO_2C_6H_3\begin{matrix}COOH\\|\\NH_2\end{matrix} + N_2 + C_6H_5OH,$$

entstehende Phenol war deutlich durch den Geruch nachzuweisen.

2. Durch conc. Salzsäure.

Die Reaction wird im Einschmelzrohr bei einer Temperatur von 120°—130° während mehrerer Stunden ausgeführt. Das beim Oeffnen des Rohres entweichende Gas erweist sich als Stickstoff. Der Röhreninhalt ist zu einer schwach röthlichen Krystallmasse erstarrt. In der vom ausgeschiedenen Krystallbrei abfiltrirten Mutterlauge ist bei Anwendung von m-nitro-Benzazimid durch Nessler's Reagenz und die Kupfersulfatreaction das gebildete Ammoniak leicht nachzuweisen; m-nitro-Methylbenzazimid giebt salzsaures Methylamin, welches durch die Carbylamin-Probe nachgewiesen wird. Die ausgeschiedenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Die erhaltenen langen Nadeln sind m-nitro-o-Chlorbenzoësäure[2]): $C_6H_3CO_2H.Cl.NO_2$ (1. 2. 5.). Dies wird durch den Schmelzp. bei 165°, sowie eine Stickstoff- und Chlorbestimmung erwiesen.

Analyse:

1. 0,2055 Grm. gaben 0,1441 Grm. AgCl, entsprechend 17,34% Chlor.

2. 0,1908 Grm. gaben 11,0 Ccm. feuchten N bei 8° u. 748,8 Mm. Bar., entsprechend 6,83% N.

	Berechnet für $C_7H_4NClO_4$:	Gefunden: 1.	2.
Cl	17,59	17,34%	—
N	6,96	—	6,83%.

[1]) Ann. Chem. 195, 21. [2]) Das. 222, 195.

m-nitro-Phenylbenzazimid liefert bei der Spaltung ebenfalls m-nitro-o-Chlorbenzoësäure und Anilin, welch letzteres nach dem Uebersättigen der Mutterlauge mit Natronlauge im Dampfstrom übergetrieben und durch die Carbylamin-Probe, sowie durch die Chlorkalkreaction näher charakterisirt werden konnte.

Wird die Spaltung bei einer Temperatur von 150°—160° ausgeführt, so wird, in Folge secundärer Reaction, Dichlorbenzoësäure[1]) $C_6H_3 . CO_2H . Cl_2$ (1. 2. 5.) erhalten. Dies wird durch den Schmelzpunkt der erhaltenen langen, feinen Nadeln bei 156° erwiesen.

Beim Erhitzen des m-nitro-Benzazimids, sowie seiner Alkylderivate mit Salzsäure im Becherglase wird m-nitro-o-Amidobenzoësäure[2]) $C_6H_3CO_2H . NH_2 . NO_2$ (1. 2. 5.) erhalten, was durch den Schmelzpunkt der erhaltenen langen, gelben Nadeln, bei 261°—263°, bewiesen wird.

3. Durch verdünnte Schwefelsäure.

Beim Erhitzen der m-nitro-Benzazimide mit mässig verdünnter Schwefelsäure im Becherglase tritt lebhafte Gasentwicklung ein. Nach dem Aufhören derselben lässt man die entstandene m-nitro-Salicylsäure[3]) $C_6H_3CO_2H . OH . NO_2$ (1. 2. 5.) auskrystallisiren und reinigt dieselbe durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Erkennung der m-nitro-Salicylsäure: Lange Nadeln vom Schmelzp. 228°, deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid blutroth gefärbt wird. Eine ausgeführte N-Bestimmung ergab folgenden Werth:

Analyse:

0,2058 Grm. gaben 14,0 Ccm. feuchten N bei 12° u. 737,7 Mm. Bar., entsprechend 7,81% N.

	Berechnet für $C_7H_5NO_5$:	Gefunden:
N	7,67	7,81%.

Neben der Nitrosalicylsäure hatte sich bei Anwendung von m-nitro-Benzazimid wieder Ammoniak, bei m-nitro-Methylbenzazimid Methylamin gebildet.

Bei längerem Erhitzen mit Schwefelsäure wurde einmal Dioxybenzoësäure[4]) $C_6H_3 . CO_2H(OH)_2$ (1. 2. 5.) erhalten. Die

[1]) Ann. Chem. **179**, 285. [2]) Das. **195**, 21. [3]) Das. S. 11.
[4]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **19**, 371.

geringe Menge derselben gestattete jedoch nur die Bestimmung des Schmelzpunktes der erhaltenen weissen feinen, Nadeln; derselbe liegt bei 197°.

Erwärmt man die Azimide nur kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht m-nitro-o-Amidobenzoësäure[1]):

$$C_6H_3CO_2H \cdot NH_2NO_2 \text{ (1. 2. 5.)},$$

welche durch den Schmelzpunkt der erhaltenen langen, gelben Nadeln bei 261°—263°, sowie eine N-Bestimmung erkannt wird.

Analyse:

0,1092 Grm. gaben 14,6 Ccm. feuchten N bei 13° u. 751 Mm. Bar., entsprechend 15,61 % N.

	Berechnet für $C_7H_6N_2O_4$:	Gefunden:
N	15,42	15,61 %.

m-nitro-o-Amidobenzhydrazid und Derivate.

Die Bildung des Hydrazids erfolgt nach der Gleichung:

$$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CO\\NCOOH\end{matrix} + H_2NNH_2 = CO_2 + NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHNH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

Hydrazinsulfat und die berechnete Menge Aetzkali werden in der zehnfachen Menge Wasser unter Erhitzen gelöst und alsdann die Nitroisatosäure in kleinen Portionen zugegeben; nach kurzer Zeit scheidet sich das Hydrazid in gelben Nadeln aus, welche aus Wasser umkrystallisirt werden. Im Roth'schen Schmelzpunkts-Apparat zersetzt es sich zwischen 214° und 218°, ohne vorher zu schmelzen.

Analysen:

1. 0,1647 Grm. gaben 0,2584 Grm. CO_2 u. 0,0638 Grm. H_2O, entsprechend 42,78 % C u. 4,31 % H.

2. 0,1186 Grm. gaben 29,0 Ccm. feuchten N bei 10° u. 750,8 Mm. Bar., entsprechend 28,81 % N.

3. 0,1023 Grm. gaben 24,5 Ccm. feuchten N bei 6° u. 750,0 Mm. Bar., entsprechend 28,70 % N.

	Berechnet für $C_7H_8N_4O_8$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	42,81	42,78 %	—	—
H	4,08	4,31 „	—	—
N	28,63	--	28,81	28,70 %.

[1]) Ann. Chem. 195, 11.

Das m-nitro-o-Amidobenzhydrazid ist in Alkohol und Wasser leicht löslich, unlöslich in Chloroform und in Aether. In Eisessig ist es ziemlich leicht löslich, desgl. in Salpetersäure. Mit den beiden letzten Säuren bildet dasselbe Salze, welche in Wasser löslich sind, unlöslich dagegen in der entsprechenden conc. Säure. Es reducirt leicht alkalische Kupferoxydlösung und ammoniakalische Silberlösung. Mtt Aldehyden, Ameisensäure und Säure-Anhydriden ist die Substanz sehr leicht befähigt, Condensation einzugehen.

Salpetrige Säure wirkt in verschiedener Weise zersetzend ein; einmal wurde m-nitro-oAmidobenzoësäure

$C_6H_3CO_2H.NH_2.NO_2$ (1. 2. 5.) erhalten.

m-nitro-o-Amidobenzhydrazid und Benzaldehyd.

m-nitro-o-Amidobenzhydrazid und Benzaldehyd werden auf dem Wasserbade erwärmt, bis fast vollständige Lösung eingetreten ist. Das erstarrte Reactionsprodukt wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt, aus welchem gelbe Krystalitäfelchen niederfallen.

Dasselbe ist in Wasser unlöslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform. Die Substanz schmilzt bei 224°—225° nach vorherigem Erweichen.

Der Analyse zufolge haben sich 2 Mol. Benzaldehyd mit 1 Mol. des Hydrazids umgesetzt:

$$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHNH_2\\NH_2\end{matrix} + 2C_6H_5CHO = 2H_2O + NO_2C_6H_3\begin{matrix}CONHN{=}CHC_6H_5\\N{=}CHC_6H_5\end{matrix}.$$

Analysen:

1. 0,2115 Grm. gaben 0,5243 Grm. CO_2 u. 0,08655 Grm. H_2O, entsprechend 67,60% C u. 4,55% H.

2. 0,2171 Grm. gaben 27,6 Cem. feuchten N bei 7° u. 750,0 Mm. Bar., entsprechend 15,16% N.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_4O_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	67,74	67,60 %	—
H	4,30	4,55 „	—
N	15,05	—	15,16 %.

m-nitro-o-Amidobenzhydrazid und wasserfreie Ameisensäure; Condensation zu Anhydroformyl-m-nitro-o-Amidobenzhydrazid: $NO_2C_6H_3\begin{matrix}CON{-}NH_2\\ |\\ N{=}CH\end{matrix}$.

Da nur wenig Ausgangsmaterial zur Verfügung stand und die entstandenen Produkte, Formylanhydroformyl-m-nitro-o-Amidobenzhydrazid und Anhydroformyl-m-nitro-o-Amidobenzhydrazid durch fractionirte Krystallisation[1]) nur sehr schwierig von einander zu trennen sind, so wurde sofort zur Darstellung des Anhydroformyl-m-nitro-o-Amidobenzhydrazids geschritten.

Zu diesem Zweck wird in einem weiten Reagenzrohr das Hydrazid mit wasserfreier Ameisensäure so lange erhitzt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Nach dem Verjagen der überschüssigen Ameisensäure auf dem Wasserbade wird der Rückstand mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen conc. Salzsäure vorsichtig abgedampft. Der aus Wasser durch Umkrystallisiren erhaltene Rückstand bildet gelbe Nädelchen, deren Schmelzp. bei 170°—171° liegt.

Die Formylgruppe des Formylanhydroformyl-m-nitro-o-Amidobenzhydrazids wird durch das Abdampfen mit Salzsäure abgespalten:

$$NO_2C_6H_3\begin{matrix}CON{-}NHCHO\\ |\\ N{=}CH\end{matrix} + H_2O + (HCl) = NO_2C_6H_3\begin{matrix}CON{-}NH_2\\ |\\ N{=}CH\end{matrix} + CHO_2H.$$

Die Substanz giebt keine Salze mit Säuren, was wohl durch die Anwesenheit der Nitrogruppe zu erklären ist. Dieselbe ist in Chloroform und in Aether schwer, in heissem Wasser und in heissem Alkohol leicht löslich.

In vielen Reactionen tritt grosse Aehnlichkeit mit denen bekannter Alkaloide hervor. Die für diese üblichen Fällungsmittel geben in der sauren Lösung ebenfalls Niederschläge. Die mit Phosphormolybdänsäure erhaltene Fällung wird mit der Zeit durch Reduction blau. Jodjodkalium giebt eine dicke, braune, flockige Fällung, die sich bei einigem Stehen

[1]) Wie mir Hr. Dr. Finger mittheilte, sind auch die entsprechenden Körper des o-Amidobenzhydrazids schwierig durch fractionirte Krystallisation von einander zu trennen.

in grün bronceglänzende Nädelchen verwandelt. Die für Morphium bekannte Berlinerblaureaction mit Eisenchlorid und Ferricyankalium giebt der Körper in sehr schöner Weise. Derselbe besitzt demnach reducirende Eigenschaften.

Analyse:

1. 0,1413 Grm. gaben 0,2409 Grm. CO_2 u. 0,0397 Grm. H_2O, entsprechend 46,49 % C u. 3,12 % H.

2. 0,1463 Grm. gaben 33,8 Ccm. feuchten N bei 12,5° u. 751 Mm. Bar., entsprechend 27,01 % N.

3. 0,1043 Grm. gaben 24,2 Ccm. feuchten N bei 14° u. 753,5 Mm. Bar., entsprechend 26,98 % N.

	Berechnet für $C_8H_6N_4O_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	46,60	46,49 %	—	—
H	2,91	3,12 „	—	—
N	27,18	—	27,01	26,98 %.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Naumann auf Anregung des Hrn. Privatdocenten Dr. Finger ausgeführt.

Es sei mir gestattet, beiden Herren für das mir jederzeit entgegengebrachte Interesse auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

LEBENSLAUF.

Ich, Karl Christian Kratz, evangelischer Confession, bin geboren zu Lich, Provinz Oberhessen, am 29. Juni 1868 als Sohn des fürstlichen Kammerrathes Kratz. Nachdem ich in der erweiterten Volksschule zu Lich meine Elementarbildung erhalten hatte, trat ich in das Gymnasium zu Giessen ein, welches ich von Quarta bis zur Obersecunda besuchte.

Nach dreijähriger Lehrzeit in der Apotheke zu Lich, bestand ich im August des Jahres 1888 die Apothekergehülfenprüfung in Darmstadt. Während der nächsten $3^1/_2$ Jahren war ich als Gehülfe thätig und leistete das Einjährig-Freiwillige Militairjahr mit der Waffe ab.

Alsdann widmete ich mich in Giessen und in Erlangen dem Studium der Chemie und Pharmacie. Ich besuchte die Vorlesungen bezw. Uebungen der Herren Professoren und Docenten Naumann, Himstedt, Hansen, Elbs, Gaffky, Gähtgens, Hoffmann, Finger zu Giessen, Fischer, Beckmann, Wiedemann, Rees, Paal und Ebert zu Erlangen. Am pharmacologischen Institut der Universität Giessen war ich $1^1/_4$ Jahr als Assistent thätig.

Im Herbst des Jahres 1893 bestand ich das pharmaceutische Staatsexamen.